

УДК 691.335

СЕРОБЕТОН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

**И.В. ЛАЗОВСКАЯ; канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ;
канд. техн. наук, доц. Д.О. ГЛУХОВ; канд. техн. наук, доц. Е.Д. ЛАЗОВСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)**

Проанализирован мировой опыт, а также возможности и целесообразность использования строительных материалов на основе серного вяжущего. Приведена краткая характеристика серы как химического элемента, вяжущего, положительные и отрицательные свойства материалов на основе серного вяжущего. Описан эксперимент и представлены данные экспериментальных исследований образцов-кубов из серобетона собственного состава.

Ключевые слова: строительный материал, серное вяжущее, серобетон, собственный состав.

Введение. Одна из важных задач строительной науки – развитие и обеспечение отрасли новыми строительными материалами, которые изготавливаются с использованием сырья местного производства и отходов, побочных продуктов этого производства. Среди таких продуктов нефтехимической промышленности, представляющих не только научный, но и практический интерес, сера – один из самых распространенных неметаллов в природе. Как химический элемент, сера способна образовывать соединения со многими другими химическими элементами. В природе сера и химические соединения на основе серы встречаются в различных агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном; благодаря молекулярной структуре сера обладает различными полиморфными модификациями. Из них наиболее изучены полиморфные аллотропы (ромбический (плотностью $2,07 \text{ г/см}^3$), моноклинный (плотностью $1,97 \text{ г/см}^3$) и пластический).

Следует отметить, что, находясь в твердом агрегатном состоянии при нормальных внешних условиях, сера абсолютно безопасна для жизнедеятельности человека.

Свойства серы как химического элемента. Химически активная сера при наличии определенных условий (повышенной температуре) способна соединяться со всеми химическими элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов. При температурах выше 300°C сера с кислородом на воздухе образует оксиды: SO_2 – сернистый ангидрид, SO_3 – серный ангидрид, из которых получают сернистую и серную кислоты соответственно, а также их соли – сульфиты и сульфаты. При нагревании серы выше 150°C в присутствии водорода идет обратимая реакция, в результате которой образуется сероводород, а также многосернистые водороды – сульфаны. При нагревании серы возможно ее взаимодействие с металлами, результатом которого являются сернистые соединения – сульфиды, а также многосернистые металлы – полисульфиды.

На рынке сбыта сера встречается в жидкой, комовой и гранулированной форме. При этом жидкая сера по отношению к другим формам первична, а чистота ее в такой форме значительно выше. Однако в связи со сложностью хранения и транспортировки жидкой серы возникают издержки, и исходя из этого в различных сферах применения используют другие товарные формы серы.

Наличие серы в регионе. В настоящее время в мире возникла тенденция превышения производства серы над ее реализацией, что связано с усовершенствованием и расширением способов разработки нефтяных и газовых месторождений, глубиной очистки продуктов нефтепереработки.

В Республике Беларусь, в частности в Витебской области, в ближайшее время прогнозируется аналогичная ситуация, связанная с увеличением количества серы. Более углубленная переработка нефти, а также планируемое производство кокса приведет к приросту объемов производимого сероводорода. Ввод в эксплуатацию строящейся на промышленном предприятии ОАО «Нафтан» установки замедленного коксования позволит утилизировать сероводород методом «Клауса» и получить новый для региона вид товарной продукции – элементарную серу. План выпуска твердой серы может составить более 68,7 тыс. тонн в год.

При этом, учитывая вышеизложенное, становится более перспективным использование серы не только в устоявшихся сегментах потребления, но и в развивающейся технологии стройиндустрии, а точнее в разработке композиционных материалов (серный бетон, серный цемент, сероасфальтобетон и др.). Это означает, что наряду с традиционной технологией производства бетона на основе портландцемента, изделий из бетона и железобетона предлагаются новые решения – более гибкие, специализированные технологии, связанные с отличительными свойствами серы и серобетона. Это направление, по мнению ряда авторов [1], считается наиболее перспективным.

Многочисленные исследования свидетельствуют, что строительные материалы с добавлением серы обладают высокими эксплуатационными характеристиками, повышенной стойкостью к экстремальным нагрузкам и факторам окружающей среды, низкой водопроницаемостью. При этом такие материалы экологически безопасны и в ряде случаев более экономичны [2].

Сера как вяжущее. Вяжущие свойства серы известны с начала XVII века, однако серобетон как непосредственно строительный композитный материал активно начали исследовать с целью изучения возможности применения в стройиндустрии в Северной Америке только в XX веке. Именно тогда были определены его преимущества над традиционным бетоном на основе портландцемента. Найденные во времена Первой мировой войны в США большие запасы серы послужили толчком к разработке и изучению новых строительных материалов на основе серных вяжущих. При этом оказалось, что серобетон безопасен для человека и окружающей среды. Как известно [3], о свойствах серы и ее применении для производства строительных материалов впервые заявили ученые Бэйкони, Дэвис, опубликовав результаты своих исследований.

С развитием строительной индустрии возникла потребность в новых строительных материалах, долговечных и стойких к агрессивным средам, а вместе с этим начался поиск новых способов применения и утилизации серы.

Первые разработки и изобретения, связанные с составом серобетона, по получению желаемых свойств и технологии производства, проводились в США [3]. Так, по сложившейся в США последовательности изобретений, связанных с производством серобетона, можно проследить хронологию процесса изготовления строительных материалов на основе серного вяжущего.

В России первое применение серы для производства серобетона осуществили в 70-х годах прошлого столетия.

Область применения серобетона. Серобетон представляет собой искусственный композитный материал, состоящий из инертных заполнителей, наполнителей и вяжущего – серы, применяющегося в развитых странах Европы, Северной Америке и Юго-Восточной Азии [4].

Для производства серобетона чаще всего используют техническую серу, но также возможно применение других серосодержащих отходов. Использование таких отходов позволяет не только снизить себестоимость материалов и изделий на основе серного вяжущего, а также решить вопрос по утилизации отходов. Низкая пористость серобетона способна «химически связывать» радиоактивные отходы, а оксиды некоторых металлов, взаимодействуя с серобетоном, не проникают в окружающую среду и превращаются в менее растворимые сульфиды металлов. Серобетон способен, таким образом, связывать ртуть и кадмий, высокая концентрация которых в окружающей среде опасна.

В зависимости от применения различных размеров фракции и сочетаний заполнителей возможно изготовление растворов, бетонов, мастик. Вид заполнителя разделяет серобетоны на тяжелые, особо тяжелые и легкие. Классифицируют серные бетоны также и по структуре: плотные, ячеистые, поризованные и крупнопористые [5]. Количество используемого серного вяжущего при изготовлении серных бетонов определяет подвижность смеси. Выделяют литые, подвижные и малоподвижные, жесткие и особо жесткие смеси.

Имеющиеся технологии позволяют вводить любые цветовые пигменты в состав серобетонов. В зависимости от колера добавляемого красителя бетоны на основе серного вяжущего могут обладать широким диапазоном цветовой гаммы.

К положительным свойствам серобетона, благодаря которым он получил широкое распространение, можно отнести его высокую прочность, коррозионную стойкость, низкое водопоглощение, водонепроницаемость, морозостойкость, а также быстрый набор прочности, возможность применения при низких отрицательных температурах, а также возможность вторичной переработки. К отрицательным – возникновение трещин при застывании большого объема материала, низкую устойчивость к высоким температурам, возможность разрушения серобетона тионовыми бактериями.

Однако с развитием и совершенствованием технологии производства серобетона определенное количество его недостатков было устранено. Так, установлено, что добавление к серному вяжущему пластификаторов, таких как полисульфиды, способствует уменьшению количества усадочных трещин, повышает пластичные характеристики серного раствора.

Серобетон используется для изготовления сборных конструкций (фундаментных блоков и подушек, монолитных фундаментных плит, бордюров и ограждений, отделочных плиток полов, дорожных плит, конструкций портовых сооружений, железнодорожных и трамвайных шпал, опор ЛЭП и т.д.) [6].

Кроме того, серобетон в сочетании с повышенными прочностными, адгезионными и эксплуатационными характеристиками может иметь различный цвет и фактуру поверхности и применяться для декоративной отделки, восстановительных и реставрационных работ [7].

Состав серобетона. Наиболее существенным отличием серобетона от традиционного бетона на основе портландцемента является отсутствие воды в составе.

Подбор состава серобетона, как и традиционного бетона, заключается в определении оптимального содержания всех составляющих компонентов, чем достигается получение материала с требуемыми физико-механическими свойствами.

Большое влияние на свойства серобетона, его стоимость и срок эксплуатации изделий из него оказывают заполнители, объем которых занимает до 80% от объема смеси. Минимизировать расход серы (до 15% по массе) также позволяет введение в серобетон заполнителей и наполнителей. В зависимости от вида, назначений изделий и условий их эксплуатации определяется выбор крупного и мелкого заполнителей. В качестве крупного заполнителя используют керамзитовый, аглопоритовый гравий, вулканический шлак, пемзу и т.д., что позволяет получить легкий серобетон [8]. Для изготовления тяжелого бетона с улучшенными прочностными свойствами применяют щебень, гравий, дробленый бетон, промышленные отходы. Мелким заполнителем служат кварцевые пески и порошки, полученные путем дробления горных пород и минералов.

В качестве структурообразователя в серобетон добавляют тонкодисперсный наполнитель с размером зерен менее 0,15 мм: графитовый порошок, базальтовую муку, шамот, золу уноса, трепел и другие виды минеральных порошков. Наполнитель может быть охарактеризован размерами зерна, формой зерна. Эти свойства определяют такими показателями, как удельная поверхность наполнителя и пустотность [8].

В первом патенте, в который вошел весь накопленный экспериментальный опыт, полученный за время исследований в США относительно изготовления серобетона [3], впервые введено такое понятие, как модификатор серы для производства строительного материала с наиболее высокими показателями качества. Благодаря проведенному эксперименту также установлено, что эффективнее использовать модифицированную серу [3]. Это позволяет избежать разрушения серобетона тионовыми бактериями, при воздействии сильных окислителей, щелочей, некоторых органических растворителей, значительной деформации усадки в процессе формирования материала.

Техническую серу модифицируют добавками, которые способны регулировать физико-механические и реологические свойства серобетона [9]. Все модифицирующие добавки можно разделить на четыре группы: пластифицирующие, стабилизирующие, антипирены и антисептики. Добавки-пластификаторы используют в составе серного вяжущего с целью снижения хрупкости, увеличения прочности и замедления кристаллизации серы при охлаждении. Стабилизирующие добавки требуются для изменения структуры серы и повышения ее устойчивости к атмосферным условиям. Антипирены применяют для снижения горючести материалов из серобетона. Антисептики используют для повышения биологической стойкости серных бетонов.

Для регулирования свойств серобетона следует также соблюдать основные подходы при его производстве: обязательная модификация серы путем введения добавок, способствующих кристаллизации серы при сохранении ее реологических свойств; определенный режим охлаждения изделий для предотвращения образования дефектов и внутренних напряжений [9].

Особенности технологии производства серобетона. Как и у традиционного бетона, свойства серобетона зависят от качества входного сырья и соблюдения технологии производства. Основной особенностью приготовления серобетона является «горячая» технология, в соответствии с которой составляющие серобетона до перемешивания подогреваются до 140...150 °С. При этой температуре сера находится в жидком состоянии. Жидкая сера в составе смеси выполняет функцию жидкой фазы, определяющей все основные технологические показатели смеси (подвижность, удобоукладываемость). В отличие от традиционного бетона, жизнеспособность серобетонной смеси в горячем состоянии практически не ограничена. Процесс отверждения связан с кристаллизацией серы при охлаждении.

Опыт получения серобетона в Полоцком государственном университете. Изучив свойства местного сырья серы, ее возможную модификацию на предмет применения для производства серобетона, на кафедрах «Строительные конструкции» и «Химия и технологии переработки нефти и газа» разработан состав и апробирована сама технология возможного производства серобетона.

В состав входили: сера, песок, щебень, зола ТЭЦ, модифицирующие добавки.

Цель применения добавок и модификаторов – избежание усадки серобетона и исключение образования трещин при быстром его охлаждении на воздухе.

Полученную смесь ингредиентов заявленного состава разогревали, перемешивали и заполняли стандартные формы для кубов с ребром 100 мм. Для уплотнения серобетонной смеси применяли вибрирование. Было изготовлено 5 опытных образцов-кубов (рисунок 1). У всех опытных образцов с помощью шаблонов проверялась плоскостность граней. Признаков усадочных деформаций при твердении серобетона не выявлено.



Рисунок 1. – Внешний вид опытных образцов

Опытные образцы-кубы испытывались до разрушения при одноосном кратковременном сжатии. В процессе проведения испытаний контролировалась прикладываемая к образцу нагрузка.

Все опытные образцы разрушились от действия главных растягивающих напряжений по схеме, аналогичной разрушению образцов-кубов из высокопрочного бетона на цементном вяжущем, – мгновенное хрупкое разрушение с образованием двух усеченных пирамид (рисунок 2).



Рисунок 2. – Вид разрушения опытных образцов

По результатам испытаний образцов-кубов средняя кубиковая прочность серобетона заявленного состава при сжатии составила 46 МПа.

Таким образом, в итоге проведенного экспериментального исследования реализованы следующие его этапы:

1) выполнен анализ свойств серы как вяжущего, известных составов, технологии производства серобетона;

2) определена область возможного применения в Республике Беларусь изделий и конструкций из серобетона – серобетон может применяться для изготовления свай, фундаментных блоков и плит, канализационных колец, коллекторов, лотков, элементов хранилищ химических и других отходов, покрытий полов, покрытий дорог, бордюров, дорожных и аэродромных плит и т.д.;

3) подобран состав, изготовлены и испытаны до разрушения опытные образцы из серобетона. Средняя кубиковая прочность по результатам испытания составила 46 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кисленко, Н.Н. Анализ производства и использования серы на предприятиях ОАО «Газпром» / Н.Н. Кисленко, Н.В. Мотин, М.А. Медведев // Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата. – М., 2003. – С. 115–120.
2. Волгушев, А.Н. Применение серы и серосодержащих отходов в технологии производства строительных конструкций и изделий / А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина, В.А. Елфимов // Строительные материалы. – М., 1990. – № 10. – С. 21–23.
3. Волгушев, А.Н. Применение серы в строительстве / А.Н. Волгушев // Аналитический портал химической промышленности Newchemistry.ru. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=4348. – Дата доступа: 02.06.2017.
4. Рокас, С.Ю. Опыт и возможности применения серы в дорожном строительстве / С.Ю. Рокас, М.А. Марцинкявичене. – Вильнюс : ЛитНИИНТИ, 1979. – 39 с.
5. Орловский, Ю.И. Бетон и изделия на основе серосодержащих отходов / Ю.И. Орловский, А.С. Семченков, В.И. Хоржевский // Бетон и железобетон. – 1995. – № 3. – С. 21–24.
6. Возможности применения серы при производстве новых строительных материалов и изделий : науч.-техн. докл. / Л.М. Вользон [и др.]. – М., 1999. – 74 с.
7. Волгушев, А.Н. Производство и применение серных бетонов. Обзорн. информ. / А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина ; НИИЖБ. – М., 1991. – Вып. 3. – 51 с.
8. Елфимов, В.А. Подбор составов серных бетонов / В.А. Елфимов, А.Н. Волгушев // Журн. «Строительные материалы». – М., 1991. – № 19. – С. 28–29.
9. Личман, Н.В. Сера и ее свойства как связующего в серобетонах / Н.В. Личман // Модификация серы различными добавками : сб. науч. тр. Норильск. индустриал. ин-та. – Норильск, 1998.

Поступила 09.06.2017

SEROBETON AS A PERSPECTIVE BUILDING MATERIAL

**I. LAZOVSKAYA, S. JAKUBOWSKI,
D. HLUKHAU, Y. LAZOUSKI**

The world experience, as well as the feasibility and feasibility of using building materials based on sulfur binder are analyzed. A brief description of sulfur as a chemical element, astringent, positive and negative properties of materials based on sulfur binder is given. The experiment and presents data on experimental studies of sample cubes made of sulfur concrete of authors own composition is described.

Keywords: building material, sulfur binder, sulfur concrete, own composition.